

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-232990

(43)Date of publication of application : 19.11.1985

(51)Int.Cl.

B41H 5/00

D21H 1/10

(21)Application number : 59-090019

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 02.05.1984

(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO

## (54) INK JET RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording medium excellent in water resistance and light resistance of a water-soluble dye and having capability suitable for forming multicolor images with high density and high precision, by incorporating a porous cationic hydrated aluminum oxide into at least one ink-receiving layer.

CONSTITUTION: The porous cationic hydrated aluminum oxide used here can be obtained by a method wherein an aqueous solution of an aluminum salt such as aluminum sulfate, aluminum nitrate, aluminum chloride and other similar substances, an alkali metal aluminate such as sodium aluminate and potassium aluminate, or both of the water-soluble aluminum compounds is subjected to neutralization or ion exchange using an ion-exchange resin to obtain a gel, which is ordinarily washed to remove salts, followed by drying to obtain a xero gel. When drying is conducted by spray drying or the like, the hydrated oxide can be obtained in a particulate form suitable for mixing in a coating liquid. The hydrated oxide obtained after drying is devoid of most of free water, is ordinarily devoid of some of bound water, and is in the form of a porous solid, with a major part of the structure thereof being irreversibly set.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-232990

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月19日

B 41 M 5/00  
D 21 H 1/10

6771-2H  
7921-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑯ 特 願 昭59-90019

⑰ 出 願 昭59(1984)5月2日

⑱ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社  
中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑳ 代 理 人 本 木 正 也

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に、少なくとも一層のインク受層が設けられてなる記録媒体に於て、該インク受層中に多孔質のカチオン性水和アルミニウム酸化物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた、特に多色記録に適したインクジェット用記録媒体に関するものである。

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記

録パターンの融通性が高い、更に画像、定着が不長時の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印刷に比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくても済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、紙質の高透明化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くインク

ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が汚らねばならないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を塗布してインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49115号には、尿素ホルマリン樹脂粉末を内蔵したシートに水性性高分子を含有させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は遅やかであるが、ドットの周辺がぼやけやすく、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の塗布層を取付たインクジェ

ットが、そして更に、特開昭56-58859号には水性性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水性性高分子を不活化することによって、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が弱かったり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起し染料の保存性を低下させたりして、充分な耐水性と耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

ここに本発明者は、水性インク画像の耐水性及び耐光性を改善し、前述したような高濃、高精細なインクジェット画像の得られる記録媒体を得るために、種々検討した結果、上記目的を達することになり成功し本発明をなすに至った。

即ち、本発明者は、インクジェット用水性インクを記録媒体に噴射して記録画像を得るインクジェット記録方法に於いて、該記録媒体が少なくとも一層のインク受層層を持ち、該インク受層層中に多孔質のカチオン性水和アルミニウム酸化物を

記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った記録媒体の例が開示されている。これらのコアード紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と云った点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録媒体に適用されるインクは水性性染料を使った水性インクが多く、記録媒体上に形成された画像に水等がかかった場合、染料が再び溶解してぼみ出したりして記録物の価値を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特開昭55-53591号には金属の水性性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150398号にはインクジェット記録後、該インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方

法を有することによって、水性性染料の耐水性及び耐光性の優れた、高濃度、高精細な多色画像形成に適した能力を持つ記録媒体が出来たことを見出したものである。

本発明により、前記カチオン性水和アルミニウム酸化物を含有せしめたインクジェット記録媒体がなぜ水性性染料の耐水性を向上させ、かつ耐光性も改善出来るのかは定かではない。ただ、インクジェット用インクにはアニオン性界面活性剤を有する直鎖染料または酸性感色染料を含有する水性インクが多く使用され、該インク中のアニオン性染料と記録媒体中のカチオン性水和アルミニウム酸化物のカチオン性表面との間のイオン性吸引力が関係していることは推測される。

本発明で使用する多孔質のカチオン性水和アルミニウム酸化物は、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム及びその誘導物のようなアルミニウム塩か、アルミン酸のナトリウムもしくはカリウムのようなアルミン酸アルカリ金属塩あるいはその両者の水溶性アルミニウム化合物

の水層から中和あるいはイオン交換樹脂を用いてイオン交換し得られたゲル。これをヒドロゲルと云うが、を通常は洗浄して塩類を除去し、次に乾燥を行って、キセログルにすることによって得られたものを云う。乾燥にスプレー乾燥機を使うことにより施工後に配合するに好適な粉末状にすることが出来る。またブロック状で乾燥した後で粉砕、分級を行うことで粉末状にすることも可能である。この様にして乾燥後得られる水和酸化物は、遊離水分の全部とまではいかなくとも、そのほとんどが除去されており、また結合水分も通常は最少が除去され、構造の大部分が不可逆的にセツトされて、多孔質の固体となる。この様にして得られた多孔質の固体の細孔直径は通常 $50\text{\AA}$ ～ $5000\text{\AA}$ であり、二次粒子の水中に分散させた場合の表面電荷はプラスチャージ(カチオン性)となる。

前記カチオン性水和アルミニウム酸化物の乾燥媒体中の含有量は $1\text{ g/g} \sim 50\text{ g/g}$ 、好ましくは $3\text{ g/g} \sim 20\text{ g/g}$ であり、あまり少ないと水溶性

酸化樹脂、エーテル化樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ウエン系重合体ラタックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラタックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラタックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基酸性重合体ラタックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブタール、アクリッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は原料100部に対して2部～100部、好ましくは5部～30部が用いられ

原料の耐水化の効率が低い。多い分には特に制限する必要はないが、性能及びコストの点から前述の範囲で充分である。

本発明で言うインク受層とは前記カチオン性水和アルミニウム酸化物及び必要ならその他の空隙構成材料及び接着剤とから適当な支持体の上に構成されたインク吸収能力を持つ層状の形成層を指す。

空隙構成材料としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、非晶質シリカ、及びグラスチャックビタメント、尿素樹脂類等の無機系、有機系の原料及びこれらを併用することも可能である。

これらの原料を支持体上に散布してインク受層を形成するには、前述のコロイドシリカ及び必要なら空隙構成材料を支持体に接着させるための接着剤が必要である。接着剤としては、例えば、

るが原料の結晶に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、100部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしまうため、好ましくない。

更に必要ならは原料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、懸濁剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色原料、紫外線増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バリエール、等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムなどのシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施した紙で、原料が含まれても、また含まれてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合にはポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色原料の充填あるいは微細な発色による白色不透明なフィ

ムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また紙の裏面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受層との接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されているもよい。

これらの支持体上に設けるインク受層を原料塗液等を塗布して形成する場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等が通常用いられる。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、スプレー等を適用することも可能である。支持体上にインク受層を設けただけのシートは、そのまゝでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー

ー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して裏面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せつかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工強度は制限されることがある。

実施例中の諸物性値の測定は下記の要項で行なった。先ずシャープ微細インクジェットプリンター（IO-700）を使用してシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(Bk)の各インクでベタ印を施して得た画像について、流水に5分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度をマクベスデンシトメーター-RD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の尺度とした。また同様にして得たベタ画像を、キセノンフュードメーター（スガ試験機株式会社、FAL-25X-HCL型）で40℃、60分、照度83W/m<sup>2</sup>で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーター-RD514で測定し、照射前後の濃度の百分率を耐光性の尺度とした。耐光性、耐水性、

とも数値が高い種である。ドット径とは同じインクジェットプリンターの黒色インク部の単一ドットの面積を網点面積計にて測定し、真円と仮定した面積に直してその値径として算出した値を用いた。またインク吸収速度は同じカラーイメージプリンターを用いて赤印字部（マゼンタ+イエロー）をベタ印字直後（約1秒後）にペーパー押えロールに接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。更にインク吸収能力は同じインクジェットプリンターのベタ印字部境界のぼみ出し程度によって判定した。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及びまたは重量部及び重量分を意味する。

#### 実施例1

カチオン性水和アルミニウム酸化物を下記要領で作成した。

8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有する硫酸アルミニウム溶液の3130部及びアルミニウム酸ナトリウムの265

部、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液の2080部を、PH 7~7.5でアルミナヒドロゲルを沈澱させるために1.250部の水の中に攪拌しながら同時に注入した。次いで過剰のアルミニウム酸ナトリウムを加えてPHを1.05に調整し、アルミナヒドロゲルを析出し、PH 10.5で洗浄してナトリウム及び硫酸塩を除去した。このケーキを再分散し、PH 7~8で洗浄してナトリウム分を0.1%以下まで低くさせた。こうして作ったケーキを10%の濃度で再スラリー化し、スプレッドライナーにて入口温度180℃で乾燥し、平均二次粒子径4μmのキセロゲルを得た。このキセロゲルは1.04μmの細孔容積を有していて、水中に分散したもののゼータポテンシャルは+28 mVの、本発明で使用出来る多孔性のカチオン性水和アルミニウム酸化物であった。

顔料として重質炭酸カルシウム（ユニバー70、白石工業製）80部、重質炭酸カルシウム（エスカロン200、三共精粉製）20部、分散剤（プロント520、東亜化成製）0.1部、酸化亜鉛（MB3800、日本食品製）15部、上記で作成

したカチオン性水和アルミニウム酸化物100部から成る濃度20%の塗工液を作成し、エナيفォーターで乾燥固成分28g/gfになるように原紙に塗工し、スーパーカレンダーを通して、表面を平滑にして実施例1の記録用紙を得た。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 実施例2

カチオン性水和アルミニウム酸化物を下記量で作成した。

硝酸アルミニウム水溶液 ( $Al_2O_3$  として8%)  
100gを水700gに希釈し、攪拌しながら95℃に加熱した。この溶液に水酸化ナトリウム320gを溶解して加えPH1.1.0とした後、60分間加熱してアルミニウムヒドロゲルスラリーを生成した。次いで、このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液 ( $Al_2O_3$  として8%) 400gを加えてPHを4.5とし5分間保持した後、再び水酸化ナトリウムを加えてPHを11としアルミニウムヒドロゲルスラリーを得た。

このスラリーを篩過、圧さく、乾燥し、粉砕分

を固成分15g/gfになるように、秤量7.5g/gfのゴート原紙にエナيفォーターで塗工、乾燥し、スーパーカレンダーを通して表面を平滑にして比較例1の記録用紙を得た。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1で調成したカチオン性水和アルミニウム酸化物の代りに、ペーパービグメント用水和アルミナ(アルコパ社製ヘイドラル705)を使い他は実施例1と全く同様にして比較例2の記録用紙を得た。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

統して、平均2次粒子径8 $\mu m$ の酸化物粉末を得た。この酸化物についてその細孔分布を水銀圧入法により求めたところ300 $\text{\AA}$ に細孔のピークを持ち、0.93ml/gの細孔容積を有していた。またこれを純水に分散し、ゼータポテンシャルを求めたところ、+34 mVのカチオンチャージを有していた。

秤量7.5g/gf、スタキヒトサイズ度2.1秒のゴート原紙に、上記で作成したカチオン性水和アルミニウム酸化物100部、ポリビニルアルコール15部からなる塗工液を固成分15g/gfになるようにエナيفォーターで塗工、乾燥し、スーパーカレンダーを通して表面を平滑にして実施例2の記録用紙を得た。得られた記録用紙の評価結果を表1に示す。

#### 比較例1

ボーキサイトを苛性ソーダで処理するパイヤー法による水和アルミニウム酸化物(昭和電工製ハイサイトH30、平均2次粒子径10 $\mu m$ )100部、ポリビニルアルコール15部からなる塗工

表1の結果から、カチオン性水和アルミニウム酸化物を使用した実施例1、2の記録用紙は耐水性、耐光性共に優れていることが認められる。

表 1

| 項 目  | 耐水性(%) |    |    |     | 耐光性(%) |    |    |    | ハジ値<br>(μm) | インク<br>濃度<br>減退 | インク<br>濃度<br>増大 |
|------|--------|----|----|-----|--------|----|----|----|-------------|-----------------|-----------------|
|      | M      | C  | Y  | Bl  | M      | C  | Y  | Bl |             |                 |                 |
| 実施例1 | 70     | 82 | 99 | 100 | 77     | 89 | 97 | 87 | 109         | ○               | ○               |
| ・ 2  | 83     | 97 | 99 | 99  | 79     | 87 | 95 | 82 | 107         | ○               | ○               |
| 比較例1 | 21     | 16 | 66 | 98  | 78     | 86 | 96 | 83 | 260         | ○               | ○               |
| ・ 2  | 24     | 18 | 82 | 93  | 80     | 88 | 92 | 80 | 211         | ○               | ○               |

手続補正書(自発)

昭和59年6月19日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

1. 事件の表示  
昭和59年 特許 第90019号

2. 発明の名称  
インクジェット記録媒体

3. 補正をする者  
事件との関係 特許 出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号  
名 称 (598) 三菱製紙株式会社

4. 代理人  
居 所 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号  
三 菱 製 紙 株 式 会 社 内  
電 話 (213) 3641

氏 名 本木正也



(5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日)  
6. 補正により増加する発明の数  
7. 補正の対象

明細書 の 発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 8頁、18～19行

「前述のコロイダルシリカが必要なら」  
を削除する。

明60-232990(6)